

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 表 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-543567

(P2002-543567A)

(43)公表日 平成14年12月17日(2002.12.17)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テ-コード <sup>2</sup> (参考)
H 0 1 M 8/04		H 0 1 M 8/04	X 5 H 0 2 6
8/10		8/10	Y 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-614525(P2000-614525)	(71)出願人 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト Siemens Aktiengesell schaft ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘ ン ヴィッテルスバッハーブラツツ 2
(86) (22)出願日 平成12年4月13日(2000.4.13)	(72)発明者 ムント、コンラート ドイツ連邦共和国 デ- 91080 ウッテ ンロイト ランゲンブルッcker ヴェーク 10
(85)翻訳文提出日 平成13年10月22日(2001.10.22)	(74)代理人 弁理士 山口 嶽 Fターム(参考) 5B026 AA06 AA08 BB08 5B027 AA06 AA08 BA13 MM21
(86)国際出願番号 PCT/DE00/01162	
(87)国際公開番号 WO00/65677	
(87)国際公開日 平成12年11月2日(2000.11.2)	
(31)優先権主張番号 19918885.8	
(32)優先日 平成11年4月26日(1999.4.26)	
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)	
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CA, CN, J P, US	

(54)【発明の名称】 直接型メタノール燃料電池の作動方法

## (57)【要約】

直接型メタノール燃料電池を低温再始動するため、一先行する運転状態での負荷遮断後、アノードの残留ガスにより空気をカソードから除去し、電気エネルギーの供給によりカソードで水素を発生させ、貯蔵し、一運転再開にあたっては短絡運転で、カソードに空気を、また陽極に水素を供給し、運転温度に達した後、メタノール運転に切り換える。本発明によれば、低温再始動時、メタノール燃料電池を水素が供給されるPEM燃料電池として動作させるので、0℃程度の低い温度においても充分な発電を行い、燃料電池を自己加熱することが可能である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 直接型メタノール燃料電池の作動方法において、

- －負荷を遮断した後、カソードへのガス状酸化剤の供給を遮断し、
- －カソード室内に存在する酸化剤をアノードの残留ガスにより除去し、
- －燃料電池に電気エネルギーを供給し、カソードで生じた水素を貯蔵し、
- －電気エネルギーの供給を遮断し、
- －運転再開にあたっては、ガス状酸化剤をカソードに供給し、かつ貯蔵しておいた水素をアノードに供給し、かつ短絡運転を行い、
- －運転温度に達した後、メタノール運転に切り換え、燃料電池を負荷に接続することを特徴とする直接型メタノール燃料電池の作動方法。

【請求項2】 ガス状酸化剤として空気を使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 電気エネルギーをバッテリー又はコンデンサにより供給することを特徴とする請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 水素を加圧下に貯蔵することを特徴とする請求項1乃至3の1つに記載の方法。

【請求項5】 メタノール運転への切り替えを60℃以上の温度で行うことを特徴とする請求項1乃至4の1つに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、直接型メタノール燃料電池の作動方法、即ちこの種の燃料電池の積層体又は集合装置の作動方法に関する。

## 【0002】

燃料電池は化学反応のエネルギー、即ち化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換することを可能にする。このようなエネルギー変換器を広範な用途に提供できるようにするには、2つの重要な問題、即ちこの電池の集合装置及び周辺装置の製造コストの削減並びに燃料供給の問題を解決せねばならない。とりわけ燃料電池を使用する広範な適用分野としては、電気による駆動、即ち可動用途への使用が期待されている（例えば雑誌「Spektrum der Wissenschaft」1999年2月、第44A～46A頁参照）。

## 【0003】

その際、特に所謂PEM燃料電池（PEM=プロトン交換膜又はポリマー電解質膜）の技術が適することが判明している。60～80℃の温度で運転すると有利なこの種の燃料電池は、これまで水素H<sub>2</sub>を燃料として運転してきた（例えば雑誌「Energie Spektrum」第13巻、第3号／98年、第26～29頁参照）が、現在のところ室温で既に、60℃に設定されている定格出力の半ばに低下してしまう。そのため、H<sub>2</sub>貯蔵の問題又は広域にわたるガソリンスタンド網の問題が解決されないうちは、改質器により水素分の多い混合気に分解されるガソリン及びメタノールのような液体燃料が使用されることになる。

## 【0004】

これに関連して、所謂直接型メタノール燃料電池（DMFC=Direct Methanol Fuel Cell）の設計概念は極めて有利である。この場合、改質器を全く必要とせず、メタノール燃料を直接PEM燃料電池のアノードで変換する（前掲文献の第28頁参照）。しかしその場合次の問題が起る。即ち0.5V以下の単セルの電圧で0.1A/cm<sup>2</sup>以上の技術上重要な電流密度を達成するには、現時点で使用可能なアノード触媒において60℃以上の運転温度が必要になるのである。そのため比較的長い時間無負荷状態にあり、そのため温度が室温又は周囲温度に低

下してしまった直接型メタノール燃料電池を再始動させる際に問題が起こる。従って実験的な研究では、この電池を外部から電気的に加熱している。

#### 【0005】

類似の問題は、水素で運転するPEM燃料電池で、例えば約-20℃の温度で起こる。この場合0℃以下の外部温度では負荷を更に増大させる。こうして発生する反応熱をシステム内に残し、内部温度が0℃以下に低下しないようにする。

#### 【0006】

本発明の課題は、比較的長時間運転していないか、電池の温度が運転温度以下に低下している場合にも電池の始動を可能にする（低温始動）、直接型メタノール燃料電池の作動方法を提供することにある。

#### 【0007】

この課題は、本発明により

- －負荷を遮断した後、カソードへのガス状酸化剤の供給を遮断し、
- －カソード室内に存在する酸化剤をアノードの残留ガスにより除去し、
- －燃料電池に電気エネルギーを供給し、カソードで生じた水素を貯蔵し、
- －電気エネルギーの供給を遮断し、
- －運転再開にあたっては、ガス状酸化剤をカソードに供給し、かつ貯蔵しておいた水素をアノードに供給し、かつ短絡運転を行い、
- －運転温度に達した後、メタノール運転に切り換え、燃料電池を負荷に接続する燃料電池の作動方法により解決される。

#### 【0008】

本発明の課題を解決する際、直接型メタノール燃料電池又は相応するその集合装置が一定時間以上運転されている、即ち運転温度に達している状態を出発点とする。その場合、電力をもはや必要としないときは、電池は切っておくことができる。従ってこの電池又はその集合装置の内部温度は60℃以下に、即ちこの電池又はその集合装置がもはや自己始動できない温度に低下する。

#### 【0009】

従って本発明は、負荷の遮断に引き続き、燃料電池又はその集合装置が容易に再始動できるようにする手順を提供する。そのために複数の工程が必要になる。

## 【0010】

負荷の遮断後、まず酸化剤（好ましくは空気であるが、酸素でもよい）のカソードへの供給を遮断する。次いで、カソード室に短時間アノード側で生成したガス混合物（アノード残留ガス）を供給し、それによりこの室内にお存在する空気を洗い流す。メタノールのアノード酸化により生成したこのアノード残留ガスは、主に二酸化炭素と水蒸気並びに余分の蒸気状のメタノールから成る。

## 【0011】

空気又は酸素をカソード室から除去した後、電池又はその集合装置に電気エネルギーを、好ましくはバッテリー又はコンデンサから供給する。この場合アノードでは更にメタノールが変換されるが、カソードでは酸素はもはや消費されず、水素が生成する。つまりカソードでの負荷と、酸素の欠乏とにより、メタノールの酸化に伴ない生じるプロトンは膜を通って拡散し、気体状水素に変換される。即ちカソードで水素の析出が起こる。

## 【0012】

生成した水素はタンク内に貯蔵する。好ましくは、水素を例えばスロットルバルブ（絞り弁）により圧縮し、次いで加圧下に貯蔵する。水素タンク（ガスタンク）が満杯となり又は十分な水素を含んだ時点で、集合装置への電流又はエネルギーの供給を止める。この時集合装置は、室温又は環境温度に冷却可能である。

## 【0013】

燃料電池の集合装置が再度電気エネルギーを放出する場合、カソードに酸素を供給して、即ちカソード室に空気又は酸素を供給して再始動工程が進行する。しかしアノードにはメタノールを供給せず、まず貯蔵した水素を供給する。こうして集合装置は直ちに始動状態、即ち電気エネルギーを放出できる状態になる。その際、水素を供給されたPEM燃料電池は0℃前後の温度で既に機能する、即ち動作を開始する効果を利用する。その際PEM燃料電池の自己加熱が起こる。そしてまず短絡運転を行い、未だ負荷を接続していないので、水素のエネルギー又は生成した電気エネルギーを完全に熱に変換し、集合装置の加熱に利用できる。

## 【0014】

運転温度、特に60℃以上の温度に到達後、メタノール運転に切り換える。即

ちアノードに燃料となるメタノールをメタノール／水混合物の形で供給する。こうして集合装置を負荷すること、即ち外部の負荷を接続することが可能となる。

#### 【0015】

かかる運転方法では、燃料電池又は集合装置を直接型メタノール燃料電池(DMFC)の運転に必要な温度にもたらすため、始動工程に必要な水素のタンクを、短絡運転中に生成する電気エネルギーが間に合う寸法にする必要がある。しかしこれは、その都度の相応しい予備テストにより容易に算定することができる。

## 【国际调查报告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Int. Search Application No PCT/DE 00/01162
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 7</b> H01M/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 7</b> H01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) <b>PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 045 (E-160), 23 February 1983 (1983-02-23) -& JP 57 196480 A (NISSAN JIDOSHA KK), 2 December 1982 (1982-12-02) abstract —	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 038 (E-709), 27 January 1989 (1989-01-27) -& JP 63 236270 A (HITACHI LTD), 3 October 1988 (1988-10-03) abstract —	—/—
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the International filing date "C" document which may throw doubt on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another document for a particular reason (see specification) "D" document relating to the same invention, use, exhibition or other reason "P" document published later than the International filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search <b>13 September 2000</b>		Date of mailing of the international search report <b>19/09/2000</b>
Name and mailing address of the SA European Patent Office, P.B. 5018 Patenten 2 NL 2280 HV Haarlem Tel: (+31 70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31 70) 340-3016		Authorized officer <b>D'hondt, J</b>

Form PCT/IBA210 (second sheet) (A4) (1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Int'l Search Application No. PCT/DE 00/01162
Category *	Citation of document, with indicators where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 081 (E-307), 10 April 1985 (1985-04-10) -& JP 59 211970 A (NITACHI SEISAKUSHO KK), 30 November 1984 (1984-11-30) abstract	
A	DE 197 22 598 A (AEG ENERGIETECHNIK GMBH) 3 December 1998 (1998-12-03) column 6, line 8 - line 13 column 8, line 14 - line 18	
A	US 5 773 162 A (JEFFRIES-NAKAMURA BARBARA ET AL) 30 June 1998 (1998-06-30) abstract	

Warning: PAJ Data was not available on download time. You may get bibliographic data in English later.

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] After intercepting - load in the actuation approach of a direct mold methanol fuel cell, Intercept supply of the gas oxidizer to a cathode and the residual gas of an anode removes the oxidizer which exists in - cathode interior of a room. - Supply electrical energy to a fuel cell, store the hydrogen produced with the cathode, intercept supply of - electrical energy, and in resumption of - operation The actuation approach of the direct mold methanol fuel cell characterized by switching to methanol operation and connecting a fuel cell to a load after supplying the hydrogen which supplied and stored the gas oxidizer in the cathode to an anode, and performing short circuit operation and reaching - operating temperature.

[Claim 2] The approach according to claim 1 characterized by using air as a gas oxidizer.

[Claim 3] The approach according to claim 1 or 2 characterized by supplying electrical energy by the dc-battery or the capacitor.

[Claim 4] Claim 1 characterized by storing hydrogen in the bottom of pressurization thru/or the approach of one publication of three.

[Claim 5] Claim 1 characterized by performing the change to methanol operation at the temperature of 60 degrees C or more thru/or the approach of one publication of four.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

This invention relates to the layered product of the this kind of actuation approach of a direct mold methanol fuel cell, i.e., fuel cell, or the actuation approach of set equipment.

[0002]

A fuel cell makes it possible to transform the energy of a chemical reaction, i.e., chemical energy, into direct electrical energy. In order to enable it to provide an extensive application with such an energy conversion machine, the problem of fuel supply must be solved in the reduction list of the manufacturing cost of two important problems, i.e., the set equipment of this cell, and a peripheral device. As extensive Field of application which especially uses a fuel cell, the drive by the electrical and electric equipment, i.e., the use to a movable application, is

expected (for example, the 44th refer to A - 46 A pages in magazine "Spektrum der Wissenschaft" February, 1999).

[0003]

It has become clear in that case that the so-called technique of a PEM fuel cell (the PEM= proton exchange film or polymer electrolyte membrane) is especially suitable. if it operates at the temperature of 60-80 degrees C -- this advantageous kind of fuel cell -- former hydrogen H2 -- as a fuel -- having operated (magazine "Energie Spektrum" referring to the 26th - 29 pages the 13th volume, and 98 No. 3 / years) -- now, it will already fall at a room temperature in the middle of the rated output set as 60 degrees C. Therefore, before the problem of H2 storage or the problem of a gas station network covering a wide area is solved, the gasoline disassembled into gaseous mixture with much hydrogen content with a reforming vessel and liquid fuel like a methanol will be used.

[0004]

In relation to this, the so-called design concept of a direct mold methanol fuel cell (DMFC=Direct Methanol Fuel Cell) is very advantageous. In this case, a reforming machine is not needed at all but a methanol fuel is changed with the anode of a direct PEM fuel cell (refer to the 28th page of above-shown reference). However, the following problem arises in that case. That is, in order to attain two or more 0.1 A/cm technically important current density on the electrical potential difference of the single cel not more than 0.5V, in the usable anode catalyst, the operating temperature of 60 degrees C or more is needed at present. Therefore, in case the direct mold methanol fuel cell to which it is in comparatively long time amount unloaded condition, therefore temperature has fallen to a room temperature or ambient temperature is made to restart, a problem arises. Therefore, in experimental research, this cell is electrically heated from the outside.

[0005]

A similar problem is the PEM fuel cell operated from hydrogen, for example, is

[ about ]. -It happens at the temperature of 20 degrees C. In this case, in an outside temperature 0 degree C or less, a load is increased further. In this way, it leaves the heat of reaction to generate in a system, and is made for internal temperature not to fall to 0 degree C or less.

[0006]

The technical problem of this invention is to offer the actuation approach of the direct mold methanol fuel cell which enables starting of a cell (low-temperature starting), also when long duration operation is not carried out comparatively or the temperature of a cell is falling below to an operating temperature.

[0007]

This technical problem intercepts supply of the gas oxidizer to a cathode, after intercepting - load by this invention. - The residual gas of an anode removes the oxidizer which exists in the cathode interior of a room. - Supply electrical energy to a fuel cell, store the hydrogen produced with the cathode, intercept supply of - electrical energy, and in resumption of - operation After supplying the hydrogen which supplied and stored the gas oxidizer in the cathode to an anode, and performing short circuit operation and reaching - operating temperature, it switches to methanol operation and is solved by the actuation approach of the fuel cell which connects a fuel cell to a load.

[0008]

In case you solve the technical problem of this invention, a direct mold methanol fuel cell or its \*\*\*ing set equipment is operated beyond fixed time amount, namely, let the condition of having reached the operating temperature be a starting point. In that case, a cell can be cut when power is not needed any longer. Therefore, the internal temperature of this cell or its set equipment falls to 60 degrees C or less, i.e., the temperature which cannot carry out self-starting of this cell or its set equipment any longer.

[0009]

Therefore, this invention offers the procedure a fuel cell or its set equipment enables it to restart easily following on cutoff of a load. Therefore, two or more

processes are needed.

[0010]

Supply to the cathode of an oxidizer (oxygen is sufficient although it is air preferably) is first intercepted after cutoff of a load. Subsequently, the gas mixture object (anode residual gas) generated by the short-time anode side is supplied to a cathode room, and the air which exists in this interior of a room in addition by that cause is flushed. This anode residual gas generated according to the anodic oxidation of a methanol mainly changes from the methanol of the shape of an excessive steam to a carbon dioxide and a steam list.

[0011]

After removing air or oxygen from a cathode room, electrical energy is preferably supplied to a cell or its set equipment from a dc-battery or a capacitor. In this case, although a methanol is further changed in an anode, in a cathode, oxygen is not consumed any longer but hydrogen generates it. That is, the proton produced with oxidation of a methanol is diffused through the film by the load in a cathode, and lack of oxygen, and it is changed into gas-like hydrogen. That is, a deposit of hydrogen takes place with a cathode.

[0012]

The generated hydrogen is stored in a tank. Preferably, hydrogen is compressed by the throttle valve (throttle valve), and, subsequently to the bottom of pressurization, is stored. When a hydrogen tank (gas holder) becomes full or sufficient hydrogen is included, the current to set equipment or supply of energy is stopped. At this time, set equipment can be cooled to a room temperature or environmental temperature.

[0013]

When the set equipment of a fuel cell emits electrical energy again, oxygen is supplied to a cathode, namely, air or oxygen is supplied to a cathode room, and a restart process advances. However, a methanol is not supplied to an anode but the hydrogen stored first is supplied to it. In this way, set equipment will be in a starting condition, i.e., the condition that electrical energy can be emitted,

immediately. The PEM fuel cell to which hydrogen was supplied uses the effectiveness which already functions, namely, starts actuation at the temperature around 0 degree C in that case. The self-heating of a PEM fuel cell happens in that case. And since short circuit operation is performed first and the load is not yet connected, the energy or the generated electrical energy of hydrogen is completely changed into heat, and it can use for heating of set equipment.

[0014]

It switches to methanol operation after reaching an operating temperature, especially the temperature of 60 degrees C or more. That is, the methanol used as a fuel is supplied to an anode in the form of a methanol / water mixture. In this way, it becomes possible to carry out the load of the set equipment, i.e., to connect an external load.

[0015]

In this operating method, in order to bring a fuel cell or set equipment to temperature required for operation of a direct mold methanol fuel cell (DMFC), it is necessary to make the tank of hydrogen required for a starting process into the dimension for which the electrical energy generated during short circuit operation is enough. However, this is easily reckonable with the suitable preliminary test of each time.

---

[Translation done.]